

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-507243

(43) 公表日 平成11年(1999) 6月29日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
A 2 3 G 3/00	1 0 1	A 2 3 G 3/00 1 0 1
A 2 3 L 1/236		A 2 3 L 1/236

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 42 頁)

(21) 出願番号 特願平9-510818
 (86) (22) 出願日 平成8年(1996) 8月24日
 (85) 翻訳文提出日 平成10年(1998) 3月2日
 (86) 国際出願番号 PCT/EP 96/03740
 (87) 国際公開番号 WO 97/08958
 (87) 国際公開日 平成9年(1997) 3月13日
 (31) 優先権主張番号 19532396. 3
 (32) 優先日 1995年9月2日
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L U, MC, NL, PT, SE), AU, BR, CA, I L, J P, MX, NZ, RU, US

(71) 出願人 ジューツッカー アクティエンゲゼルシャ
 フト
 ドイツ連邦共和国 ディー-68165 マン
 ハイム マキシミリアンシュトラッセ 10
 マンハイム/オシェンフルト
 (72) 発明者 ラップ, クヌート エム.
 ドイツ連邦共和国 ディー-67591 オフ
 シュタイン イン ケルナー 16
 (72) 発明者 ヴィリバルデットル, イングリッド
 ドイツ連邦共和国 ディー-76829 ラン
 ダウ アルツハイマー シュトラッセ 36
 (74) 代理人 弁理士 平木 祐輔 (外1名)

(54) 【発明の名称】 無糖糖衣剤様製品

(57) 【要約】

無糖製品、その製造及び使用、特に糖衣剤様製品、その製造及び使用に関する。これらの製品は、1-0- α -D-グルコピラノシル-D-マンニトール (1,1-GPM) 及び6-0- α -D-グルコピラノシル-D-ソルビトール (1,6-GPS) の濃厚混合物を含むことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

1. コアおよびコーティングを含んでなる被覆製品であって、前記コーティングが、57重量%：43重量%～99重量%：1重量%の割合の1,6-G P S (6-O- α -D-グルコピラノシル-D-ソルビトール) と1,1-G P M (1-O- α -D-グルコピラノシル-D-マンニトール) とからなる1,6-G P S濃厚混合物、及び／又は1重量%：99重量%～43重量%：57重量%の割合の1,6-G P Sと1,1-G P Mとからなる1,1-G P M濃厚混合物の少なくとも1つの層を含む被覆製品。

2. 前記1,6-G P S濃厚混合物及び1,1-G P M濃厚混合物の少なくとも1つの、好ましくは25～45の層が存在することを特徴とする請求項1に記載の被覆混合物。

3. 前記コーティングが更に、該コーティングの乾燥物質に対して0.5～10重量%の量のアラビアゴムを含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の被覆製品。

4. 前記コーティングが被覆製品の10～90重量%、特に25～35重量%を占めることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の被覆製品。

5. 前記コーティングに着色剤が含まれていることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の被覆製品。

6. 前記着色剤が二酸化チタンであることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の被覆製品。

7. 1つ以上の砂糖代替物、特にキシリトール、マンニトール、ソルビトール、マルチトール、ラクチトール、エリトリトール、及び／又は充填剤、特にポリデキストロース、イヌリン又は炭酸カルシウムが前記コーティングに含まれていることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の被覆製品。

8. 界面活性剤、特にポリソルベート、及び／又は膜形成剤、特にカルボキシメチルセルロース、メチルセルロースゼラチン、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース又はエチルセルロースが前記コーティングに含まれていることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の被覆製

品

9. 前記コアがチューインガム・クッション、チューインガム・ボール、果実、ナッツ、豆形チョコレート、ハード・キャラメル、ソフト・キャラメル、ゼリー、アラビアゴム製品、ノンパレイユ、小さな砂糖ビーズ、軽食品(スナック)、医薬品又は他の塊状食料品であることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の被覆製品。

10. 1,6-G P Sに富むおよび1,1-G P Mに富む1,6-G P Sと1,1-G P Mとを含有する混合物を水素化イソマルツロースから製造するための方法であって、水素化イソマルツロースを水に溶解し、その溶解度を超える量の結晶質水素化イソマルツロースを添加し、生じた懸濁液を濾過し、1,6-G P Sに富む濾液を1,1-G P Mに富む濾過ケーキから分離することを特徴とする方法。

11. 前記懸濁液が、水素化イソマルツロースと水とを20～95℃の温度で混合することによって調製されることを特徴とする請求項10に記載の方法。

12. 結晶質水素化イソマルツロースが、その溶解度を1～40%超える量で添加されることを特徴とする請求項11に記載の方法。

13. 総固形分が50～90重量%であることを特徴とする請求項12に記載の方法。

14. 57重量%：43重量%～99重量%：1重量%の割合の1,6-G P Sと1,1-G P Mとからなる混合物。

15. 1重量%：99重量%～43重量%：57重量%の割合の1,6-G P Sと1,1-G P Mとからなる混合物。

16. 請求項14又は15のいずれか1項に記載の少なくとも1つの混合物を含んでなる製品。

17. ゼラチン、脂肪又は脂肪代替品を含むことを特徴とする請求項1～9及び16のいずれか1項に記載の製品。

18. 強力甘味料、特にシクラメート、サッカリン、アスパルテーム、グリシルリジン、ネオヘスペリジン、ジヒドロカルコン、タウマチン、モネリン、アセスルフェーム、アリテーム又はスクラロースを含むことを特徴とする請求項

1～9及び16～17のいずれか1項に記載の製品。

19. ハード・キャラメル、ソフト・キャラメル、ゼラチン製品、チョコレート

、チョコレート・キス、チューインガム・クッション、アイスクリーム、果物調製品、板形チューインガム、泡状砂糖製品、焼菓子製品、ビスケット又は薬剤であることを特徴とする請求項1～9及び14～18のいずれか1項に記載の製品。

20. 請求項1～9のいずれか1項に記載の被覆製品の製造方法であって、請求項14に記載の混合物の溶液又は懸濁液を少なくとも1回、及び／又は、その前に又はそれに続いて請求項15に記載の溶液又は懸濁液を前記コアに塗布し、各層を塗布するたびに溶剤を蒸発させることを特徴とする方法。

21. 前記1,1-GPM濃厚混合物及び1,6-GPS濃厚混合物の溶液又は懸濁液の塗布を25～45回行うことを特徴とする請求項20に記載の方法。

22. 前記の塗布層をその塗布の後で、 -15°C ～ $+10^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは 0°C の露点を有するガス流で乾燥することを特徴とする請求項21に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

無糖糖衣剤様製品

本発明は改善された無糖製品、その製造及び使用、特に被覆製品、その製造及び使用に関する。

被覆製品は砂糖、糖アルコール、チョコレート類及び／又はその他の砂糖コーティングで製造された被膜及び液状、軟質又は固形のコアからなる。コアとして例えばチューインガム・インサート、果実、圧縮成形品又は他の薬剤製品が使用される。例えば米国特許第4,792,453号は、被膜が水素化イソマルツロースを含む無糖コーティングチューインガムを記載している。このチューインガムは水素化イソマルツロースを含むシロップでコーティングすることによって得られる。つまり、このシロップ・コーティング剤には1-O- α -D-グルコピラノシル-D-マンニトール (1,1-GPM) 及び6-O- α -D-グルコピラノシル-D-ソルビトール (1,6-GPS) がほぼ等モル量で溶解している。

被覆製品を製造するための多くの方法も公知である。本質的に、ソフトコーティング、ハードコーティング及び懸濁液糖衣剤形成が区別される。ソフトコーティングとは水に溶解したサッカライドを動いているコアに塗布することをいい、その際、それぞれの塗布を行った後で、水分を結合するようにサッカライド粉末を散布する。この類のコーティングによって軟質の被膜が生じる(欧州特許A1第1625311号)。煩雑な加工を行うことに加えて、コーティングに使用されるシロップ(即ち溶解したサッカライド)の配量(metering)と粉末の配量を互いに調整しなければならないことが欠点である。ハードコーティングとは、ソフトコーティングと同様に、水に溶解したサッカライドを動いているコアに塗布することをいうが、この場合はサッカライド粉末を塗布しないで、直ちに非水性成分を乾燥させる。ソフトコーティングの場合のように、多数の異なる個別塗布(50~120回)が行われ、その間に温風又は冷風で乾燥を行って、種々の厚さのコーティングが得られるようにする。さらに、2つの異なるサッカライド溶液を交互に塗布するハードコーティング法(すなわち、

「二組成コーティング(dual composition coating)」)も公知である。例えば、ま

ずマルチトールを含む層を施し、次に残りのコーティングをキシリトールで形成する方法が最近記載されている(米国特許第5,376,389号)。しかし、この方法は塗布溶液の調製に2つの異なるサッカライドを使用し、従って煩雑なやり方で行わなければならない。しかもキシリトールのコーティング層は、コーティング工程の間に、特にコーティングしたコアのかどや縁がはがれやすい。

ハードコーティング法でもソフトコーティング法でも、例えば水素化イソマルツロースをコーティングに使用する場合には、水溶液を塗布するときに粘着傾向(adhesion tendency)の問題が起こる。この粘着傾向により、コーティング材料の相互の粘着又はコーティングに用いる容器の壁面への付着が生じる。

コーティングの第3の可能性は懸濁液の使用にある。これまで主として含糖製品でだけ用いられてきた懸濁混合物は、液相(例えば水に溶解した砂糖、米澱粉及びグルコースを含む)と微細な結晶質糖粒子の固相とからなる。このタイプの懸濁液コーティングに特徴的なのは、異なるサッカライドを別個に使用することである。

上述の方法で得られるコーティング製品は、そのコーティングとコアの組成により、貯蔵中に硬脆性(crispiness)を失う傾向がある。その理由は、おそらくコアからコーティングへの水分の拡散である。この過程は、長期にわたると、糖衣剤コアの望ましくない乾燥をもたらす。逆に、公知の製品は暖かく湿潤な雰囲気中で望ましくない吸水を示し、その結果、ねばねばして軟らかな、従って消費にとって魅力のない製品である。

先行技術で従来知られている非コーティング製品もその貯蔵性、甘味力又は溶解度に関して改善の余地がある。これらの欠点は、製品の製造のために使用されるサッカライド又はその混合物(例えば水素化イソマルツロース)の種類および組成に由来する。水素化イソマルツロースはイソマルツロースの水素化によって形成され、成分として6-O- α -D-グルコピラノシル-D-ソルビトール(以下、1,6-GPSと称する)及び1-O- α -D-グルコピラノシル-D-マンニトール(以

下、1,1-GPMと称する)をおよそ1:1の割合で含む。水素化イソマルツロースは水にあまりよく溶けず、溶解した形態では、塗布した際にコーティング被着

面に粘着する傾向がある。

したがって、本発明の根底にある技術的問題は、上記の欠点を克服する製品、その製造のための方法及びその使用を提供することにある。

この技術問題に対する解決策は、請求の範囲で特徴付けられるサッカライド混合物、これらの混合物を含む製品、その製造方法、及び食品分野（特に甘味料）及び医薬品の分野でのその使用を提供することにある。

特に、本発明は、57重量%：43重量%、特に57重量%超過：43重量%未満～99重量%：1重量%（製造のために使用される1,6-GPSおよび1,1-GPM混合物の乾燥物質を基準とし、そこにおいて、その1,6-GPS／1,1-GPM含量は100%である）の割合の1,6-GPSと1,1-GPMとからなる1,6-GPS濃厚混合物、及び1重量%：99重量%～43重量%：57重量%、特に43重量%未満：57重量%超過（製造のために使用される1,6-GPSおよび1,1-GPM混合物の乾燥物質を基準とし、そこにおいて、その1,6-GPS／1,1-GPM含量は100%である）の割合の1,6-GPSと1,1-GPMとからなる1,1-GPM濃厚混合物を提供する。これらの混合物は、その製造に使用される出発物質の組成に応じて、少量のソルビトール、マンニトール等も含むことができる。本発明に従う混合物は、甘味料又は医薬品の分野の製品のコーティングでは、溶液で又は懸濁液として特に有利に使用することができる。本発明によれば、これら混合物は、食品又は医薬品の分野の多種多様な製品の添加物、必須成分又は実質的に唯一の成分を含むうる。本発明に従う1,6-GPS濃厚混合物及び1,1-GPM濃厚混合物は、単一のベース物質、即ち水素化イソマルツロースで作られることが特に有利である。したがって、本発明によれば、この市販のベース物質から各々異なる特徴を有する2つの混合物が作られる。1,6-GPS濃厚混合物は、水素化イソマルツロース及び1,1-GPM濃厚混合物に比して高い溶解度と大きな甘味力によって特徴付けられる。この大きな甘味力は、一方では1,6-GPSがより急速に溶解し、従って急速な甘味感覚を引き起こす

ことに基づき、他方では化合物1,6-GPSに特有の、客観的により大きな甘味力に基づいている。1,1-GPM濃厚混合物は水素化イソマルツロースより小さな溶

解度を有する。食品、甘味料又は医薬品の分野の製品にこれらの2つの物質を計画的に使用すれば、改善された保存安定性およびより大きな甘味力を製品に付与し、その製造方法を簡素化することが可能である。

本発明は特にコア及びコーティングを含んでなる被覆製品であって、該コーティングが、57重量%：43重量%、特に57重量%超過：43重量%未満～99重量%：1重量%（製造に使用される1,6-GPSと1,1-GPMとの混合物の乾燥物質を基準とし、そこにおいて、その1,6-GPS/1,1-GPM含量は100%である）の割合の1,6-GPSと1,1-GPMからなる1,6-GPS濃厚混合物、及び/又は1重量%：99重量%～43重量%：57重量%、特に43重量%未満：57重量%超過（製造に使用される1,6-GPSと1,1-GPMとの混合物の乾燥物質を基準とし、そこにおいて、その1,6-GPS/1,1-GPM含量は100%である）の割合の1,6-GPSと1,1-GPMとからなる1,1-GPM濃厚混合物からなる少なくとも1つの層を含む被覆製品に関する。この単数個又は複数個の層は、場合によっては出発物質から生じる不純物（例えばソルビトール又はマンニトール）が混入するが、もっぱら本発明による混合物又は本発明の混合物を含む組成物を含む。本発明に従う被覆製品は、公知の組成のコア又は本発明に従う1,6-GPS濃厚混合物又は1,1-GPM濃厚混合物の1つまたは2つを含有するコアのいずれかと、本発明の混合物の1つからなる少なくとも1つの層、即ち1,1-GPM濃厚混合物又は1,6-GPS濃厚混合物の少なくとも1つの層からなるコーティングとを含む。

発明の特に好適な具体的実施態様では、被覆製品は1,6-GPS濃厚混合物及び1,1-GPM濃厚混合物の少なくとも1、好ましくは25～45の層を有する。このようにコーティングを施した製品は異なる組成の層列で包まれる。種々の混合物によるコーティング段階の順序（series sequence）と数の選択によって、所望の特性を有する製品が計画的に製造される。本発明によれば、コアをまず1,1-GPM濃厚混合物の合計25～45の層で包み、続いてこれらの層の上に1,

6-GPS濃厚混合物の別の、特に25～45の層を塗布するようにすることができる。このように構成された被覆製品は、全体として、外層をなす1,6-GPS濃

厚混合物の高い溶解度と大きな甘味力により、水素化イソマルツロースでコーティングした従来の製品と比較して、高い甘味力が特徴である。もう一つの利点は、コアと外層との間に1,1-GPMに富む層列が存在し、これが従来の水素化イソマルツロースと比較して溶解度が小さいため糖衣剤表面への水分の拡散を阻止することにある。従って本製品は改善された硬脆性および長期にわたる保存安定性を示す。しかも逆に、湿潤で暖かい雰囲気において周囲からコアに浸透する水分が少ないので、こうした環境でも保存安定性が改善される。しかし、本発明は、コアに近い層が1,6-GPSを含む混合物で構成され、外層が1,1-GPM濃厚混合物からなる実施態様も包含する。

医薬品の分野でも、製品の溶解度が、又は被覆製品の場合にはそのコーティングの溶解度がしばしば重要な役割を果たす。製品又はコーティングの溶解度は、有効成分の放出、またそれとともに適用される薬剤の作用部位及び作用時間にも直接影響する。本発明によれば、薬剤の迅速な放出が望ましい場合は、唯一又は主として高い溶解度を有する1,6-GPS濃厚混合物をコーティングとして又は薬剤担体の製造のために使用することができる。逆に、ゆっくりした有効成分の放出が望ましい場合は、唯一又は主として1,1-GPM濃厚混合物をコーティング又は薬剤担体の製造のために使用することができる。

また本発明は、1,6-GPS濃厚混合物の溶液又は懸濁液を少なくとも1回、及び／又はその前に又は続いて1,1-GPM濃厚混合物をコアの上に塗布し、各層の塗布のたびに溶剤を蒸発させることを特徴とする被覆製品の製造方法に関する。本発明に従う方法は、本発明の混合物の1つの溶液又は特に好ましくは懸濁液をコアの上に少なくとも1回塗布するものである。コーティングが複数の層を含むように複数回塗布することが特に好適である。特に好適なのは、2つの本発明混合物の層をコアの上に交互に塗布する方法である。本発明の1つの具体的実施態様では、1,1-GPM濃厚混合物及び1,6-GPS濃厚混合物の溶液又は懸濁液の25～45回の塗布を行うこととする。被覆製品の所望の性質

に応じて、例えば、まず1,1-GPM濃厚混合物を含む層を塗布し、次に1,6-GPSに富む層でこれを覆うことができる。しかし、本発明は、まず1,6-GPSに富

む層を塗布し、続いて1,1-GPMに富む層を塗布することも包含する。各層の塗布の後に、 $-15 \sim +10^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは 0°C の露点を有するガス流で溶剤を蒸発させることが好ましい。懸濁液又は溶液の被着は、温度を一定に保持し、かつ水分の損失を回避しながら行う。これは、例えば、ドリアム社（エリスキルヒ）（Driam, Eriskirch）のドリアコーター（DRIACOATER）1200で完全自動的に行うことができ、その場合懸濁液は直径 $1.5 \sim 2.0\text{ mm}$ のシュリックファン（Schlick fan）ノズルで吹き付けられる。

発明の好適な実施態様では、本発明の混合物、特にこれらの混合物を含む被覆製品のコーティングは、更に該コーティングの乾燥物質を基準として 0.5 重量% ~ 10 重量%の量のアラビアゴムを含む。本発明によれば、コーティングは、被覆製品の乾燥物質の $10 \sim 90$ 重量%、特に $25 \sim 35$ 重量%を占める。本発明の混合物、及び特にそのような混合物から製造される被覆製品のコーティングは、着色剤、特に二酸化チタンを含むことができる。

本発明の別の実施態様では、混合物、従ってコーティングも、更に1以上の砂糖代替品、特にキシリトール、マンニトール、ソルビトール、マルチトール、ラクチトール又はエリトリトールを含む。本発明によれば、混合物又はコーティングは、更に充填剤、特にポリデキストロース、炭酸カルシウム又はイヌリンを含むことができる。

また本発明は、特に 0.05 重量% ~ 0.5 重量%の量の界面活性剤（例えばポリソルベート（エトキシ化ソルビタンエステル））及び／又は膜形成剤（例えばメチルセルロースゼラチン、ヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース及びその混合物）を含有する上記混合物またはコーティングを包含する。更に、結合剤（例えばアルギン酸塩）、植物性ゴム又は可塑剤が存在してもよい。

別の具体的実施態様では、本発明は、強力甘味料（特にシクラメート、サッカリン、アスパルテム、グリシルリジン、ジヒドロカルコン、タウマチン、

モネリン、アセスルフェーム、アリテム又はスクラロース）を含む本発明の混合物及びこの混合物を含む被覆製品のコーティングに関する。

特に本発明は、コアがチューインガム・クッション、チューインガム・ボール、果実、ナッツ、豆形チョコレート、ハード・キャラメル、ソフト・キャラメル、ゼリー、アラビアゴム製品、ノンパレイユ、小さな砂糖ビーズ、軽食品(スナック)、医薬品又はその他の塊状食料品である被覆製品に関する。

上記コアは、公知の性質のものでありうるか、又は1,6-GPSと1,1-GPMとの1,6-GPS濃厚混合物又は1,1-GPM濃厚混合物でありうる。もちろん、本発明によれば、このコアがコーティングのための着色剤、結合剤、砂糖代替品、強力甘味料、界面活性剤又は充填剤を含むようにすることもできる。また本発明は圧縮成形品の形態のコアを有する被覆製品も包含する。この圧縮成形品は、1,6-GPS、又は1,1-GPM濃厚混合物を含むか、あるいは2つの混合物の圧縮成形品であることができる。本発明に従う圧縮成形品のために使用される本発明の混合物の選択と量は、その溶解度、したがって場合によっては圧縮成形品に含まれる薬物にも影響する。

また本発明は、単一の出発材料である水素化イソマルツロースから1,6-GPSと1,1-GPMとを含む1,6-GPS濃厚混合物及び1,1-GPM濃厚混合物を製造する方法であって、水素化イソマルツロースを水に溶解し、溶解度を超える量の結晶質水素化イソマルツロースを添加し、生じた懸濁液を濾過して1,1-GPMに富む濾過ケーキから1,6-GPSに富む濾液を分離するか、あるいは、水素化マルツロースと水とを、所定の温度でイソマルト (ISOMALT) 混合物の全量を溶解するのに水量が不十分であるような割合で混合することを特徴とする方法を提供する(図7及び8を参照)。

したがって、この方法は、本発明の2つの混合物の製造のために、たった1つの出発材料、即ち水素化イソマルツロースだけを使用するのが特徴である。水素化イソマルツロースは、パラチニト (Palatinit(登録商標)) 又はイソマルト (ISOMALT(登録商標)) という商品名でパラチニト社 (マンハイム) (Palatinit GmbH, Mannheim) から入手することができる。それは98%を

超える1,6-GPS及び1,1-GPMを含み、ソルビトール又はマンニトールの添加が可能である。本発明に関連して1,6-GPSと1,1-GPMの濃度は、常に1,6-G

P S 及び 1,1-G P M の使用量が 1 0 0 % になる量について表す。本発明によれば、特に 2 0 ~ 9 5 ℃ の温度でイソマルト（登録商標）M 形で飽和溶液を作る。使用温度に応じて、この温度で固形粉末状水素化イソマルツロース、例えばイソマルト（登録商標）P F 型（粉末）を添加し、これを図 6 に記載した溶解度が 1 % ~ 4 0 % を超えるような量で行う。したがって、水素化イソマルツロースの水溶液に加えた結晶質水素化イソマルツロースは、水素化イソマルツロースの完全な溶解がもはや不可能な条件に置かれる。従って、懸濁液が形成される。この懸濁液の全固形物含量は約 5 0 重量% ~ 9 0 重量% であることができ、そこにおいて、固体は一部が溶解し、一部が溶解せずに存在する。懸濁液の調製では、混合物を十分に攪拌することが好ましい。懸濁液の液相及び固相の組成間の平衡の成立は全固形物の割合及び温度に依存し、約 1 0 ~ 6 0 分後に完了する。この平衡が成立した後、水素化イソマルツロースの場合と異なる割合の 1,6-G P S と 1,1-G P M とを含む液相が現れる。懸濁した固相もまた、水素化イソマルツロースの場合と異なる割合の 1,6-G P S と 1,1-G P M とを含む。しかも、固相の 1,1-G P M は液相の 1,1-G P M と対照的に二水和物として存在する。本発明によれば、液相および固相の組成、即ち 1,6-G P S と 1,1-G P M との量的割合は広い範囲で調整可能であり、懸濁液の温度および不溶の固形物の相対的割合により可能である。図 1 ~ 5 は、温度及び不溶の固形物の相対的割合を調整することによって、得られる相及び本発明混合物の組成が計画的に調節されることを説明する。2 つの相に含まれる 1,6-G P S と 1,1-G P M との総比率（溶解したもの及び固形のものは、もちろん使用する水素化イソマルツロースの総比率に相当する。懸濁液中の僅かな不溶の固形物分は固相における 1,1-G P M 二水和物の高い濃度をもたらすが、多量の不溶の固形物分は水素化イソマルツロースの組成に似た組成をもたらす。しかしその場合、固相の 1,1-G P M 二水和物が濃縮されて固相になる。したがって、固相では、1,1-G P M が常に濃厚になっており、そこにおいて 1,6-G P S と 1,1-G P M との割

合は 1 重量% : 9 9 重量% ~ 約 4 3 重量% : 5 7 重量%、特に 4 3 重量% 未満 : 5 7 重量% 超過の範囲で変化させることができる。液相では、常に 1,6-G P S が

濃厚であり、そこにおいて1,6-G P Sと1,1-G P Mとの割合は約57重量%：43重量%、特に57重量%超過：43重量%未満～99重量%：1重量%の範囲で変化させることができる。

本発明によれば、上記2つの相を含む懸濁液は水素化イソマルツロースの超過飽和溶液の冷却と、場合によっては種結晶又はイソマルト(登録商標) PF又はPEの添加による自発的又は誘発的微粒形成によって調製することもできる。

平衡が温度及び不溶固形物の相対的割合の調整により所望のとおりに成立した後に、2つの相を本発明にしたがって互いに分離する。本発明により提供される2相の分離は、濾過、遠心分離又は沈降によって行われるが、別の方法によって行うこともできる。1,6-G P Sと1,1-G P Mとを異なる量的比率で含む1,1-G P Mに富む固相および1,6-G P Sに富む液相が得られる。液相は蒸発によって固相に変えることができる。

従って、本発明による方法は、57重量%：43重量%、特に57重量%超過：43重量%未満～99重量%：1重量%の割合の1,6-G P Sと1,1-G P Mとからなる1,6-G P S濃厚混合物の調製を可能にする。また本発明は1重量%：99重量%～43重量%：57重量%、特に43重量%未満：57重量%超過の割合の1,6-G P Sと1,1-G P Mとからなる1,1-G P M濃厚混合物の調製を可能にする。この混合物は、例えば溶液の形態で用いて糖衣剤を作ることができる。溶液の代わりに懸濁液を使用することもできる。水素化イソマルツロースの懸濁液及び本発明に基づき特に好ましくは1,6-G P S濃厚混合物又は1,1-G P M濃厚混合物の懸濁液を被覆製品の製造に使用することは、コーティング処理の際に粘着傾向が大幅に減少するという利点がある。さらに、不溶の固形物が溶解成分とともに糖衣剤材料に被着されるので、比較的短い乾燥時間で高い乾燥物質含量の被着が可能である。この有利な、低い粘着傾向は、極めて高い割合の結晶核(1,1-G P M二水素化物と1,6-G P Sとからなる)の存在に基づく。

本発明の混合物の異なる組成とそれに伴う異なる性質を計画的に使用すれば、改善された被覆製品又は圧縮成形品の製造だけでなく、砂糖又は砂糖代替品が役割を果たす全ての分野における改善された製品の製造が可能であることはもちろ

んである。本発明によれば、例えば、1,6-G P S 濃厚混合物をソフト・キャラメル
の軟質充填物として使用することができる。上記の製品では、1,6-G P S 濃厚
混合物を、従来使用された易溶性の砂糖代替品（例えばマルチトール）に代えて
もよい。本発明によれば、1,1-G P M 濃厚混合物を使用してハード・キャラメル
を製造することができる。使用する混合物の組成と層列を適当に選択することによ
って、本発明混合物を含む製品特に砂コーティング又は被覆製品を、製品に含
まれる1,6-G P S 及び1,1-G P M の総組成が市販の水素化イソマルツロース（イ
ソマルト（登録商標）、パラチニット（登録商標））の組成に相当するように構成
することができる。

本発明の1つの具体的実施態様においては、本発明に従う1,6-G P S 濃厚混合
物及び1,1-G P M 濃厚混合物の少なくとも1つを含む製品が提供される。これら
の製品は、更にゼラチン、脂肪又は脂肪代替品を含むことができる。それらは、
もちろん前述の充填剤、結合剤、着色剤、強力甘味料、乳化剤、界面活性剤、砂
糖代替品、その他の甘味料又は製剤の有効成分も含むことができる。

本発明は、特にハード・キャラメル、ソフト・キャラメル、ゼラチン製品、チ
ョコレート、チョコレート・キス、チューインガム・クッション、板形チューイ
ンガム、泡上砂糖製品[sic]、焼菓子製品、ビスケット、被覆製品又は医薬品の
形態の製品に関する。

本発明に従う混合物は、公知のプラスチックの単量体、例えばポリウレタンを
用いて有利なやり方で重合して、多種多様な分野、例えばプラスチック技術又は
製薬において使用可能な付加重合体を形成する。

本発明は、特に、圧縮成形品(compressed material)の形態の製品に関する。
本発明によれば、圧縮成形品は、例えば本発明混合物の圧縮成形された固形1,1-G
P M 濃厚相を含みうる。本発明によれば、液状の1,6-G P S 濃厚相を蒸発して得
た1,6-G P S 濃厚混合物を含む圧縮成形品も好適である。圧縮成形品は、

医薬品の封入及び適用に特に適している。それらは、例えばしゃぶる又は噛む錠
剤の形態でありうる。

また本発明は、本発明の2つの混合物からの圧縮成形品の製造も提供する。2

つの個々の混合物の組成および圧縮成形品におけるこれらの個々の混合物の相対的割合に応じて、所望の溶解特性を制御されたやり方で確立することが可能になる。

図は下記を示す。

図1は70℃に熱した乾燥物質含量75重量%の懸濁液から得られる1,6-GPS濃厚相及び1,1-GPM濃厚相の組成を示す。

図2は70℃に熱した乾燥物質含量80重量%の懸濁液から得られる1,6-GPS濃厚相及び1,1-GPM濃厚相の組成を示す。

図3は60℃に熱した乾燥物質含量75重量%の懸濁液から得られる1,6-GPS濃厚相及び1,1-GPM濃厚相の組成を示す。

図4は60℃に熱した乾燥物質含量65重量%の懸濁液から得られる1,6-GPS濃厚相及び1,1-GPM濃厚相の組成を示す。

図5は50℃に熱した乾燥物質含量70重量%の懸濁液から得られる1,6-GPS濃厚相及び1,1-GPM濃厚相の組成を示す。

図6は水素化イソマルツロース（イソマルト（登録商標））の水への溶解度を示す。

図7は種々の温度での水素化イソマルツロース（イソマルト（登録商標））の飽和溶液の乾燥物質含量（B×値）と、水中での水素化イソマルツロースの初期濃度との関係を示す。

図8は種々の温度での水素化イソマルツロースの飽和溶液中の1,6-GPSと1,1-GPMとの比と、水中での水素化イソマルツロースの初期濃度との関係を示す。

図9は1,6-GPS及び1,1-GPMからなる圧縮成形品の溶解の速度論を示す。

図10はハード・キャラメルの変量変化の、1,6-GPS及び1,1-GPMの組成への依存性を示す。

実施例 1

70℃での1,1-GPM濃厚及び1,6-GPS濃厚1,1-GPM/1,6-GPS混合物（アラビアゴム添加）の製造

1920 gのイソマルト(登録商標)M型(水素化イソマルツロース)と67.5 gのアラビアゴム(速溶性)を80℃で670.8 gの水に溶解し、続いて70℃に冷却する。攪拌しながら341.7 gのイソマルト(登録商標)PF形(粉末)を加える。その際、イソマルト(登録商標)の3.5重量%の含水量を考慮した。

60分後に固相と液相を分離する。これは、例えば遠心分離又は濾過によって行うことができる。

本実施例では、20、60、120及び180分後に、70℃に温度調整した圧濾器で濾過することにより、固相と液相の分離を行った。得られた相の組成を次の表1.に示す。

表 1.

試料	1	2	3	4
濾液 g	85.85	100.89	130.83	100.9
濾塊(湿潤)	37.76	51.55	54.76	32.34
濾塊(乾燥)	34.30	48.56	52.10	29.53
濾液	75.1:24.9	76.7:23.3	77:23	74.5:25.5
(1,6-GPS : 1,1-GPM)%				
固形物	61:39	66.5:33.5	67.6:32.4	67.2:32.8
(1,1-GPM : 1,6-GPS)%				

結果をグラフの形で図1に示す。

60分後に、液相では1,6-GPSを約75%まで濃縮し、固相では1,1-GP

M(水和の水を除いて計算)を65%超に濃縮した。

液相は、蒸発又は温度を低下させることによって懸濁液状又は固相に変えることができる。

各々得られた相を用いて、この懸濁液分離法を繰返すことによって、1,6-GPS又は1,1-GPMが純粋な形で得られる。本発明によれば、適当な温度及び水素化イソマルツロースの濃度の選択、および、場合によっては分離処理を数回繰返すことによって、所望の組成の1,1-GPM/1,6-GPS濃厚混合物を得ること

も可能である。

実施例 2

35℃での1,1-GPM濃厚及び1,6-GPS濃厚1,1-GPM/1,6-GPS混合物の製造

5kgのイソマルト(登録商標)を5kgの水(完全脱イオン化)に加える。この懸濁液を35℃で、粒径に応じて1～20時間攪拌する。

続いて、この懸濁液を35℃で、熱した圧濾器で液相と固相とに分離する。

透明な溶液をロータリー・エバポレーターで蒸発及び乾燥し、場合によっては続いて粉碎する。

白色の固形物(乾燥前の含水量24.8%、1,1-GPM:1,6-GPS比が84%:16%)1.97kgと、透明な溶液(42.3° Brix、1,1-GPM:1,6-GPS比が33.5%:66.5%)7.86kgが得られる。

2つの相の分離は、吸引濾過器、遠心分離機又は沈殿によって2つの相の分離は行うこともできる。

実施例1及び2と図1～5は、反応パラメータ、温度及び固形物濃度の計画的な使用によって、所望の組成の混合物を得ることができることを示す。

図7及び8は本発明によるこの利点を示す。

これらの図から、例えば特定の1,6-GPS:1,1-GPM比の液相を得るために、どのような割合で水素化イソマルツロース(イソマルト(登録商標))と水

を混合し、この懸濁液をどのような温度に保持しなければならないかがわかる。

例えばイソマルト(登録商標)と水とを2:1の割合で混合すれば、温度45℃では1,6-GPS:1,1-GPM比が77%:23%、即ち3.3:1の約57° Brixの溶液が得られる。

しかし、同じ混合物が55℃では、1,6-GPS:1,1-GPM比が67%:33%、即ち2:1の約59° Brixの溶液が生じる。

実施例 3

ハードコーティング法による被覆製品の製造

処方:

1,1-GPM濃厚混合物	30 kg
(85%GPM、15%GPS)	
アラビアゴム	1.25 kg
二酸化チタン	0.5 kg
水	18.3 kg

コーティング溶液の調製とコーティング法

1,1-GPM濃厚混合物とアラビアゴムを約85℃で水に溶解し、70℃に冷却し、次に二酸化チタンをこれに懸濁する。

この混合物を攪拌しながら70℃に保持し、ハードコーティング法でチューインガム・クッションに塗布する(それぞれ約50～80回の塗布)。

チューインガムのインサート(60 kg)をDiacoaater 1200(ドリアム社、エリスキルヒ所在)で動かし、塗布のつど2～5分間にわたって空気(温度25℃、露点0℃)で向流法(counterflow method)により乾燥する。

使用する無糖原料(1,1-GPM濃厚混合物)の利点は、特に、コアの上に形成される1,1-GPM二水和物の低い溶解度によりコアの周囲にバリア層が形成され、コアからの水及びその他の揮発分(香料)の拡散を阻止することにある。このようにして、他の糖衣剤でしばしば観察されるような乾燥(drying out)が

起こらない。官能的に測定される硬脆性も長期間にわたって維持される。

実施例4

「二組成(Dual-composition)」法による被覆製品の製造

処方1.:

1,1-GPM濃厚混合物	15 kg
(85%1,1-GMP、15%1,6-GSP)	
アラビアゴム	0.6 kg
二酸化チタン	0.25 kg
水	9.5 kg

処方2.

1,6-GPS濃厚混合物	16.9 kg
--------------	---------

(77%1,6-GPS 23%1,1-GPM)

アラビアゴム	0.6 kg
二酸化チタン	0.25 kg
水	7.25 kg

方法

処方1.を実施例3で述べたように調製し、チューインガムのインサートに吹き付け、その際、糖衣剤コーティングの半分（コアの直接上の層）を45回の塗布で被着する。

処方2.は処方1.のように調製するが、その際混合物の温度は60℃である。処方1.でコーティングしたチューインガムのインサートにこの懸濁液を35回の塗布で、所望のコーティング最終重量になるまでかぶせる。

試験パラメータは実施例3のパラメータに相当する。

処方1.の難溶性1,1-GPM二水和物（実施例3を参照）は、コアからの水分に対するバリア層を形成する。1,6-GPSに富む外層は、官能試験（しきい値

判定、対をなす比較試験）から明らかなように、甘味感覚に対して好適な影響がある。

実施例5

懸濁法による被覆製品の製造

処方

1,6-GPS濃厚混合物	43.6 kg
(73%1,6-GPS、27%1,1-GPM)	
水	29 kg
アセスルフェームK	0.05 kg
アスパルテーム	0.05 kg
二酸化チタン	1.0 kg
アラビアゴム	2.05 kg
1,6-GPS濃厚混合物	24.25 kg
(粉末、77%1,6-GPS、23%1,1-GPM)	

懸濁液の調製

1,6-G P S濃厚混合物 (43.6 kg) とアラビアゴムを攪拌しつつ水に溶解し、結晶のない溶液が現れるまで溶液を75℃に熱する。この溶液を約60℃に冷却し、でアスパルテーム、アセスルフェームK、二酸化チタン及び1,6-G P S濃厚混合物 (粉末) を添加して均質な生地 (mass) にする。懸濁液の温度を55℃に調整し、処理のあいだ維持する。

コーティングは実施例3で述べた方法と同様に行われる。単位時間当たり高い固形物塗布量が得られる。とりわけ1,6-G P Sの高い溶解度により消費の際に迅速な甘味感が感知される。

実施例6

1,6-G P S濃厚及び1,1-G P M濃厚1,1-G P M/1,6-G P S混合物を含むチュ

ーインガム (板状) の製造

処方

チューインガム基剤Nostic TWA	1.5 kg
1,6-G P S濃厚混合物	2.0 kg
(76.5% 1,6-G P S、23.5% 1,1-G P M)	
ソルビトールシロップ	0.6 kg
(70% 乾燥物質)	
1,1-G P M濃厚混合物	0.5 kg
(85% 1,1-G P M、15% 1,6-G P S)	
グリセリン	0.15 kg
メントール	0.15 kg
香料 (オランダハッカ)	0.1 kg
アスパルテーム	2.5 kg
アセスルフェームK	2.5 kg

製造

チューインガム基剤を混練機に入れる前に加熱オーブンで約55℃に熱し、続いてチューインガム基剤を1～2分混練する。混練の際に、粉末状添加物 (1,1-

GPM濃厚混合物及び1,6-GPS濃厚混合物、甘味料、メントール)を上記の順序で逐次加え、次に香料、ソルビトールシロップ及びグリセリンを加える。生地が均質になるまで混練を続ける(最終温度約45℃)。この生地を混練機から取出し、重量約1kgに小分けする。

小分けしたチューインガム生地はタルクを散布した支持台の上に約15～20分間にわたって中間貯蔵し、適当な押出機で押出し、常法によりさらに処理する。

溶解度の小さい糖アルコールである1,6-GPS及び1,1-GPMで、易溶性の糖アルコールであるソルビトールを大部分代替し、同じく易溶性のマルチトールを全部代替すれば、いわゆる「持続性(long-lasting)」効果(味覚の増強)が

生じる。

製品は特に糖尿病患者にも適している。

実施例7

1,6-GPSに富む及び1,1-GPMに富む1,1-GPM/1,6-GPS混合物を含むソフト・キャラメル(フルーツ味)の製造

処方

1,6-GPS濃厚混合物	24kg
(67%1,6-GPS、33%1,1-GPM)	
ラフチロースL95(Raftilose L95)	51kg
(乾燥物質80%、フルクトオリゴ糖)	
水	5kg
ゼラチン 120 Bloom(40%)	3.6kg
植物脂肪(沸点34～36°)	6.0kg
乳化剤	0.8kg
クエン酸(一水和物)	0.7kg
1,1-GPM濃厚混合物	8kg
(85%1,1-GPM、15%1,6-GPS)	
香料(レモン)	0.1kg

製造

1,6-G P S 濃厚混合物、ラフチロース L 9 5 及び水をバッチ式煮沸装置で（所望の粘稠度に応じて）132～136℃で沸騰させ、ゼラチン溶液、植物脂肪、乳化剤、クエン酸及び1,1-G P M 濃厚混合物を上記の順序で加え、均質な生地ができるまで高速で2～3分混合する。最後に香料を加え、容器から取り出す。適当なホモジナイザー（Homozenta）を使用して均質化することが有利である。44～46℃に冷却した軟かなキャラメル生地を次に5～10分熟成する（そのとき温度は47～49℃）。

通常は無糖ソフト・キャラメルとは対照的に、上記のように製造した製品は糖尿病患者に適合する添加物しか含まない。

実施例 8

1,1-G P M 濃厚1,1-G P M / 1,6-G P S 混合物を含むハード・キャラメルの製造

処方

1,1-G P M 濃厚混合物	25 kg
(85% 1,1-G P M、15% 1,6-G P S)	
水	8 kg
クエン酸	0.3 kg
香料（パイナップル）	0.1 kg
アセスルフェーム K	25 g

製造

1,1-G P M 濃厚混合物と水をキャンディー・ボイラー(candy boiler)で155～160℃で沸騰させ、完全真空に5分さらし、生地を110～115℃に冷却した後、酸、香料及び甘味料を加える。続いて生地をキャンディーの形にして、冷却する。

別法として、上記の処方を、水を添加せずに溶融押出し（法）で直接加工してキャンディーにしてもよい。1,6-G P S 濃厚混合物でハード・キャラメルを製造する場合も、もちろん溶融押出法を応用することができる。

1,1-GPMに富むハード・キャラメルは表面に1,1-GPM二水和物の微晶質境界層を形成し、これが粘着性の低下をもたらし、大気からのその後の水分吸収を低減する（好ましい貯蔵挙動）。この製品は糖尿病患者に好適である。

さらに、1,1-GPMに富むハード・キャラメルは、高い温度安定性を示す。温度安定性はガラス転移点 T_g ℃で説明され、即ち1,1-GPMに富むハード・キャラメルは高いガラス転移点を有する（イソマルト（登録商標）・ハード・キ

キャラメル $T_g = 57.5^\circ\text{C} \pm 1.7^\circ\text{C}$ と比較して $T_g = 65.6^\circ\text{C} \pm 1.8^\circ\text{C}$ ）。

実施例 9

1,1-GPM濃度及び1,6-GPS濃厚1,1-GPM/1,6-GPS混合物による圧縮成形品の製造

処方

	フルーツ風味	ミント風味
a) 1,1-GPM濃厚混合物 (85%1,1-GPM、15%1,6-GPS)	9.9 kg	9.9 kg
b) 1,6-GPS濃厚混合物 (83%1,6-GPS、17%1,1-GPM)	9.9 kg	9.9 kg
アセスルフェームK	15 g	15 g
クエン酸	30 g	—
香料	50 g	50 g
ステアリン酸マグネシウム	50 g	50 g

しゃぶる錠剤（嚙む錠剤）の製造

上記成分を混合し、偏心プレスで下記の条件のもとで圧縮成形する。

圧縮力 20～70 kN

比圧縮力 0.2～0.9 kN/mm²

しゃぶる錠剤には、a) 1,1-GPM濃厚混合物を使用し、嚙む錠剤にはb) 1,6-GPS濃厚混合物を使用する。

1,1-GPM濃厚混合物の小さな溶解度に基づき、ゆっくりした溶解、したがって香料又は有効成分の放出の延引がもたらされる。図9は、1,1-GPMに富む圧縮成形品の溶解度が、1,6-GPSに富む圧縮成形品に比して小さいことを示す。1,6-GPSに富む圧縮成形品は補助手段なしで70kNで、1,1-GPMに富む圧縮成形品は50kNで同じく補助手段なしで圧縮成形した。

実施例10

1,1-GPM濃厚混合物の外層、および1,6-GPS濃厚混合物を含む液状充填物からなる充填物入りハード・キャラメルの製造

1. ハード・キャラメル生地

1,1-GPM濃厚混合物	25kg
--------------	------

(85%1,1-GPM、15%1,6-GPS)

水	8kg
---	-----

クエン酸	0.3kg
------	-------

レモン香料	0.03kg
-------	--------

製造

1,1-GPM濃厚混合物と水をキャンディー・ボイラーで155～160℃で沸騰させ、完全真空に5分さらし、続いて酸と香料を加える。溶融物をテーパー付きローラで65～70℃に冷却する。

2. 充填物

処方

ラフチロースL95 (フルクトオリゴ糖)	2.5kg
----------------------	-------

1,6-GPS濃厚混合物	5.9kg
--------------	-------

(82%1,6-GPS、18%1,1-GPM)

水	1.5kg
---	-------

クエン酸	0.09kg
------	--------

レモン香料	0.01kg
-------	--------

製造

ラフチロースL95を水とともに80℃に熱し、これに微粉末状にした1,6-G

P S 濃厚混合物を溶解し、70℃に冷却した後、酸と香料を加え、充填物として1,1-G P M 濃厚混合物の塑性溶融物に入れてテーパ付きローラで加工する。充填物は全キャンディー生地約10～15%である。

充填物入りハード・キャラメルのコーティングは大気水分の吸収に対して安定であり（良好な貯蔵挙動）、充填物は液状であり、かつ、マルチトールシロップがないため糖尿病患者に好適である。

実施例 1 1

コーティングが1,1-G P M 濃厚混合物と、コアが1,6-G P S 濃厚混合物を含む被覆ソフト・キャラメルの製造

ソフト・キャラメルのコアのための処方は、実施例7に記載した処方に相当する。

糖衣剤コーティングのための処方の実施例3に示した配合物に相当する。

得られた被覆ソフト・キャラメルは高い貯蔵安定性を有し、糖尿病患者に好適である。

実施例 1 2

チョコレート、特に低カロリーチョコレートにおける易溶性砂糖代替物の、1,6-G P S 濃厚混合物による代用

チョコレート

混合物の処方

	ビターチョコレート	ミルクチョコレート
カカオ生地	45 k g	11 k g
1.6-G P S 濃厚混合物 (82%1,6-G P S、18%1,1-G P M)	44 k g	39 k g
ヘーゼルナット・ペースト	3 k g	3 k g
全乳粉末	—	26 k g
カカオ脂	—	17 k g
甘味料	0.1 k g	0.1 k g

練り生地の方

	ビターチョコレート	ミルクチョコレート
チョコレート混合物	92.1 kg	96.1 kg
カカオ脂	7.0 kg	3.0 kg
レシチン	0.5 kg	0.5 kg
香料1	0.4 kg	0.3 kg
香料2	—	0.1 kg

プロセス技術的データ

プロセスパラメータ	ビターチョコレート	ミルクチョコレート
混合時間 (分)	約 5	約 10
混合後の温度	約 37℃	約 37℃
ローラー性能 (kg/h)	1200~1900	1200~1900
(予備ローリング、ローラーのギャップ幅とロール長による)		
ローラー性能 (kg/h)	280~300	280~300
(ファイン・ローリング) (長さ 1000 mm)		
混練(conching)温度	最高 70℃	最高 60℃
混練時間 (時間)	24	24

もちろん1,6-GPS濃厚混合物は、脂肪代替品(例えばイヌリン又はポリデキストロース)が使用される低カロリーチョコレートの製造にも適している。31%未満、好ましくは30%未満、特に好ましくは29%未満の脂肪含量を有するチョコレートを製造することができる。

1,6-GPS濃厚混合物の使用は、水和物の僅かな水含量(<1%)によって、混練温度を従来の原料に比して明らかに高めることを可能にする。チョコレート生地の改善された流動特性が得られる。したがって、本発明に従う1,6-GPS濃厚混合物は、改善されたチョコレート製造方法を提供することを可能にする。

実施例 13

1,1-GPM濃厚又は1,6-GPS濃厚1,1-GPM/1,6-GPS混合物の甘味力の官能分析

甘味力の分析のために、1,1-GPM濃厚混合物として、1,1-GPM/1,6-GPSの比が6.79:1の混合物を使用した。1,6-GPS濃厚混合物として1,6-GPS/1,1-GPMの比が4.51:1の混合物を使用した。

上記混合物を水溶液の形で被験者に与えた。

しきい値測定:

しきい試験の濃度シリーズ1 (1,1-GPM)

表 2

試料の表示	濃度 (g/100 g)	しきい値の識別 (%)
220895/1	0	0
220895/2	2	57.14
220895/3	4	14.28
220895/B	5	28.57
220895/4	6	0

しきい試験の濃度シリーズ2 (1,6-GPS)

表 3

試料の表示	濃度 (g/100 g)	しきい値の識別 (%)
220895/5	0	0
220895/6	2	71.43
220895/7	4	14.28
220895/A	5	14.28
220895/B	6	0

1,6-GPS濃厚混合物を使用した場合には、1,1-GPM濃厚混合物を使用する場合よりも、僅かな糖アルコール濃度がたやすく識別される。

比較試験

対をなす比較試験 (デュオテスト (Duo-Test)) では、62.5% (被験者8人中5人) が10%濃度の1,6-GPS濃厚混合物を、また37.5% (被験者8人中3人) が1,1-GPM濃厚混合物を甘く感じた。

実施例 14

本発明に従うハード・キャラメルの製造及び試験

種々のハード・キャラメルの製造のために原料として水素化イソマルツロース

(1) (イソマルト(登録商標)) 及び表4.のように調製した本発明に従う混合物

(2) ~ (7) を使用した(T S : 乾燥物質含量)。

表 4.

原料の呼称	1,1-G P M 分	1,6-G P S 分
	(% T S)	(% T S)
イソマルト (登録商標) (1)	4 8 . 6	5 0 . 3
イソマルト PU-3,3/55-F(2)	1 6 . 7	8 1 . 3
イソマルト PU-1,9/45-F(3)	2 3 . 1	7 5 . 1
イソマルト PU-1/35-F(4)	3 2 . 8	6 5 . 6
イソマルト PU-3,3/55-F(5)	6 0 . 7	3 8 . 3
イソマルト PU-1,9/45-FK(6)	7 2 . 4	2 6 . 8
イソマルト PU-1/35-FK(7)	8 3 . 2	1 6 . 4

キャラメルを相対湿度70%、25℃で種々の時間にわたって貯蔵した(キャラメルの含水量: 1.5%)。

図10は、貯蔵試験において、従来の水素化イソマルツロースから製造され

るハード・キャラメルが、本発明の製品に比してはるかに高い吸水を示すことを示す。従って、本発明のキャラメルはかなり良好な貯蔵性を有する。

【図1】

インマルト（登録商標）糖衣剤用懸濁液の組成70℃、乾燥物質含量75%

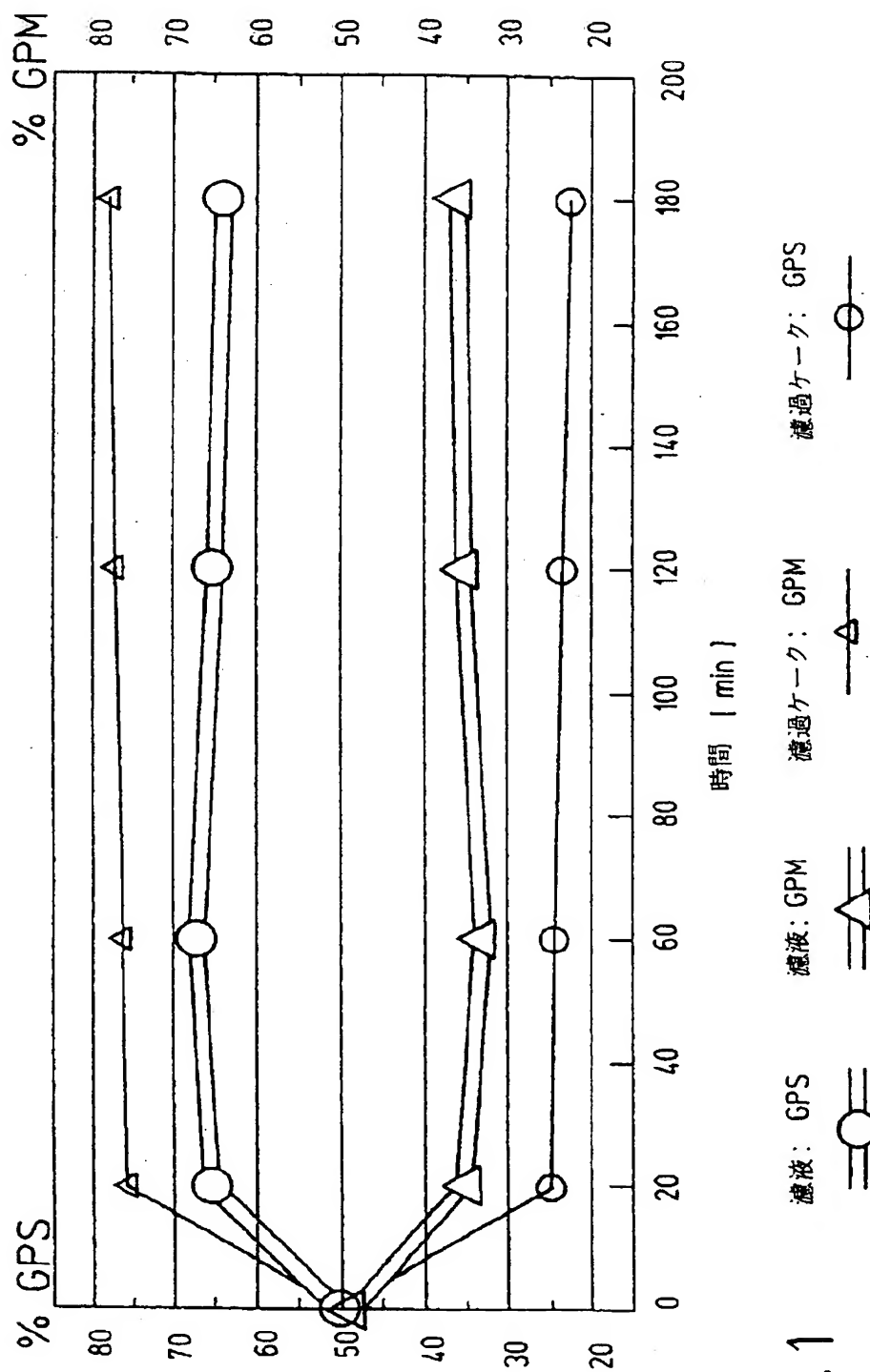


Fig. 1

【図2】

イソマルト（登録商標）糖衣利用懸濁液の組成70℃、乾燥物質含量80%

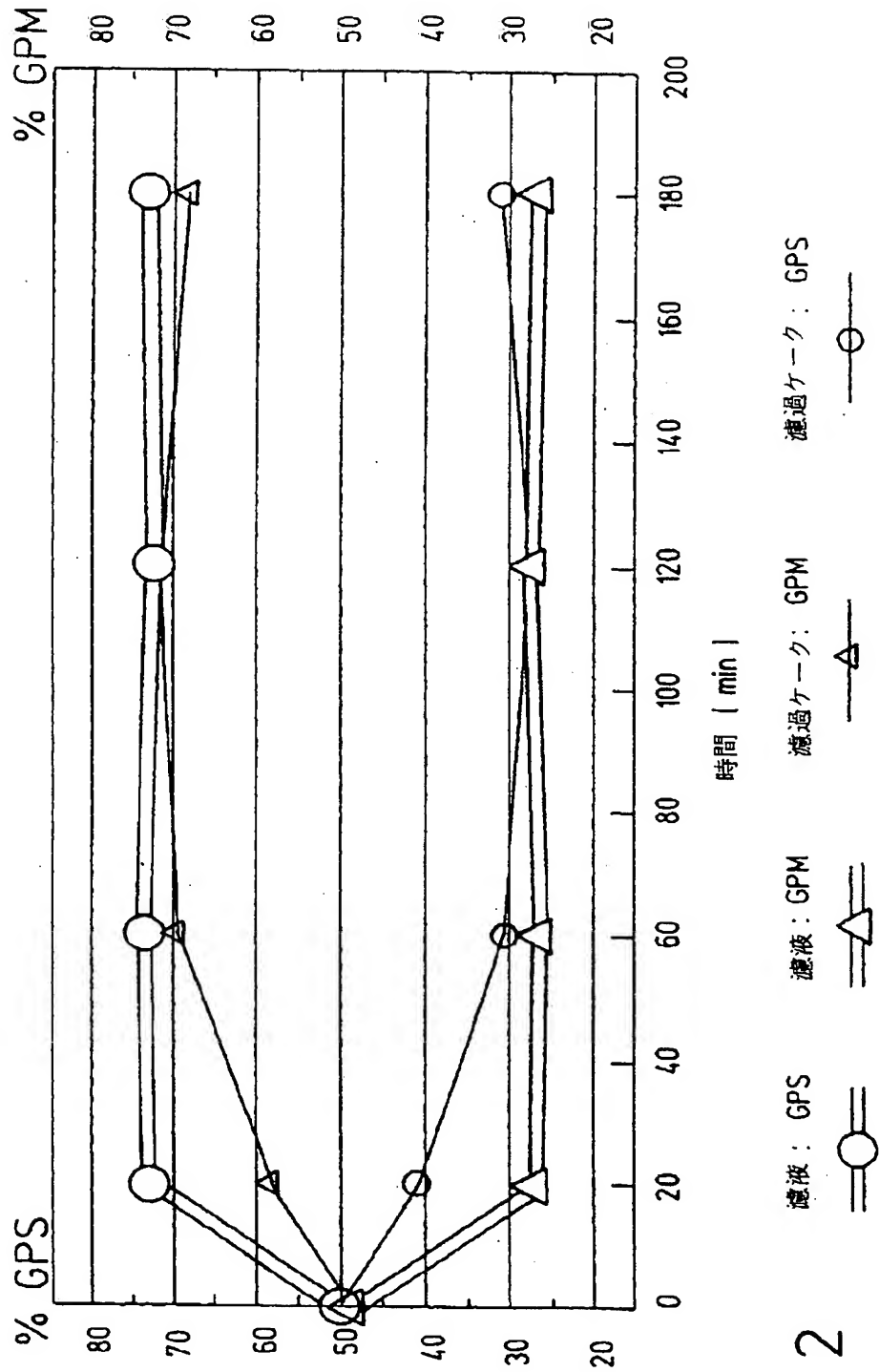


Fig. 2

【図 3】

イソマルト（登録商標）糖衣剤用懸濁液の組成60℃、乾燥物質含量75%

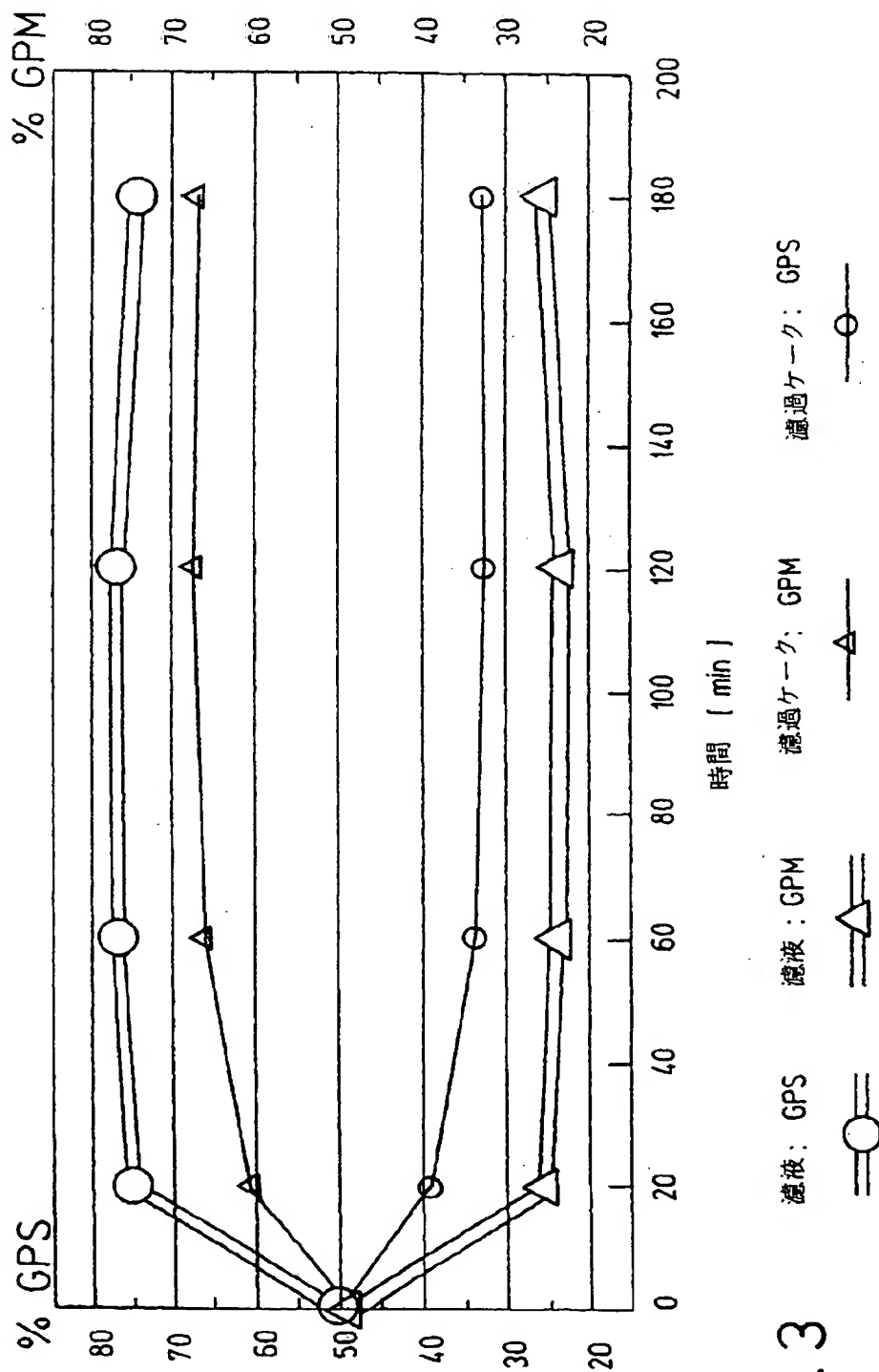


Fig. 3

【図 4】

イソマルト（登録商標）糖衣剤用懸濁液の組成60℃、乾燥物質含量65%

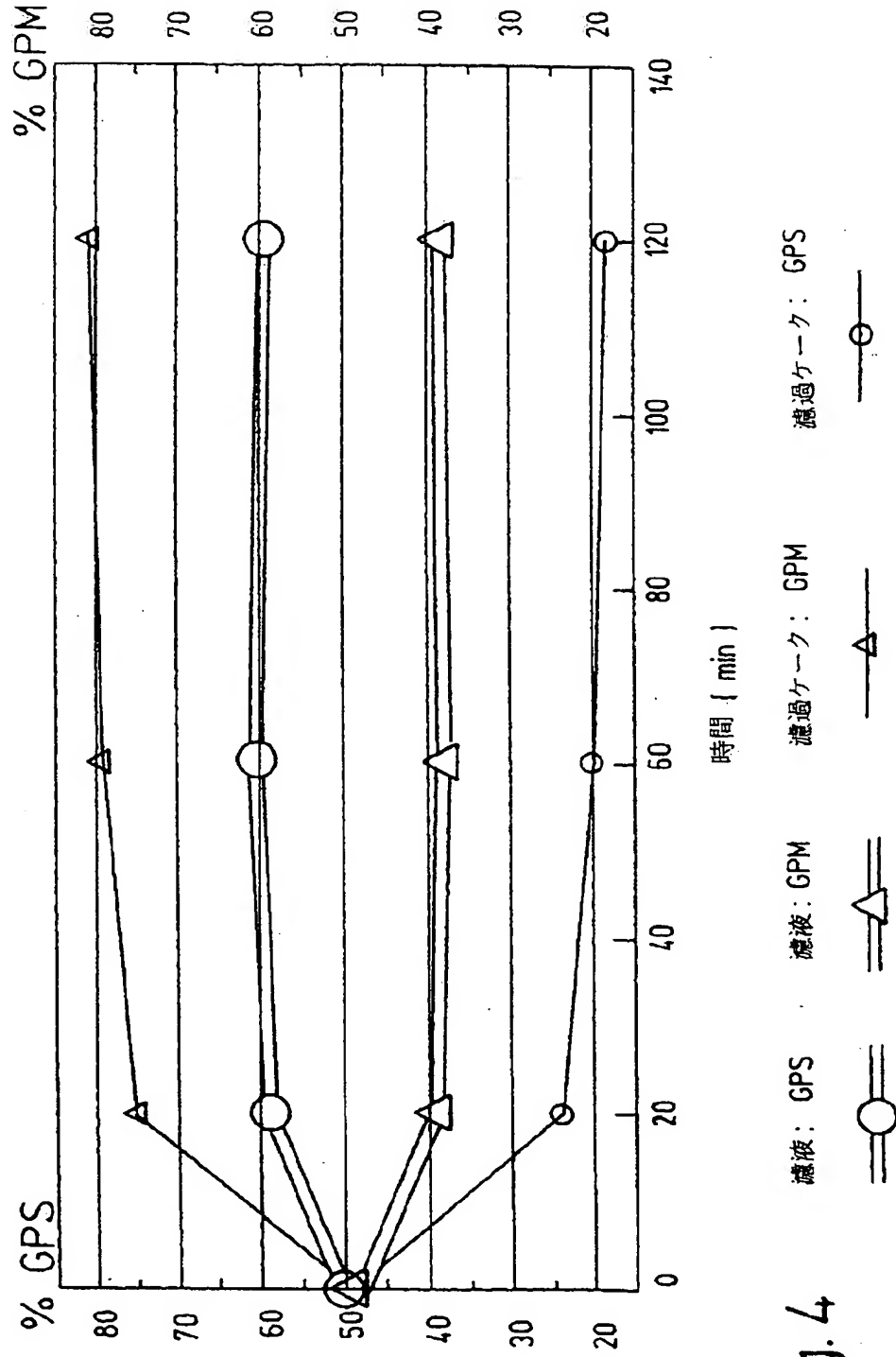


Fig. 4

【図5】

イソマルト（登録商標）糖衣剤用懸濁液の組成50℃，乾燥物質含量70%

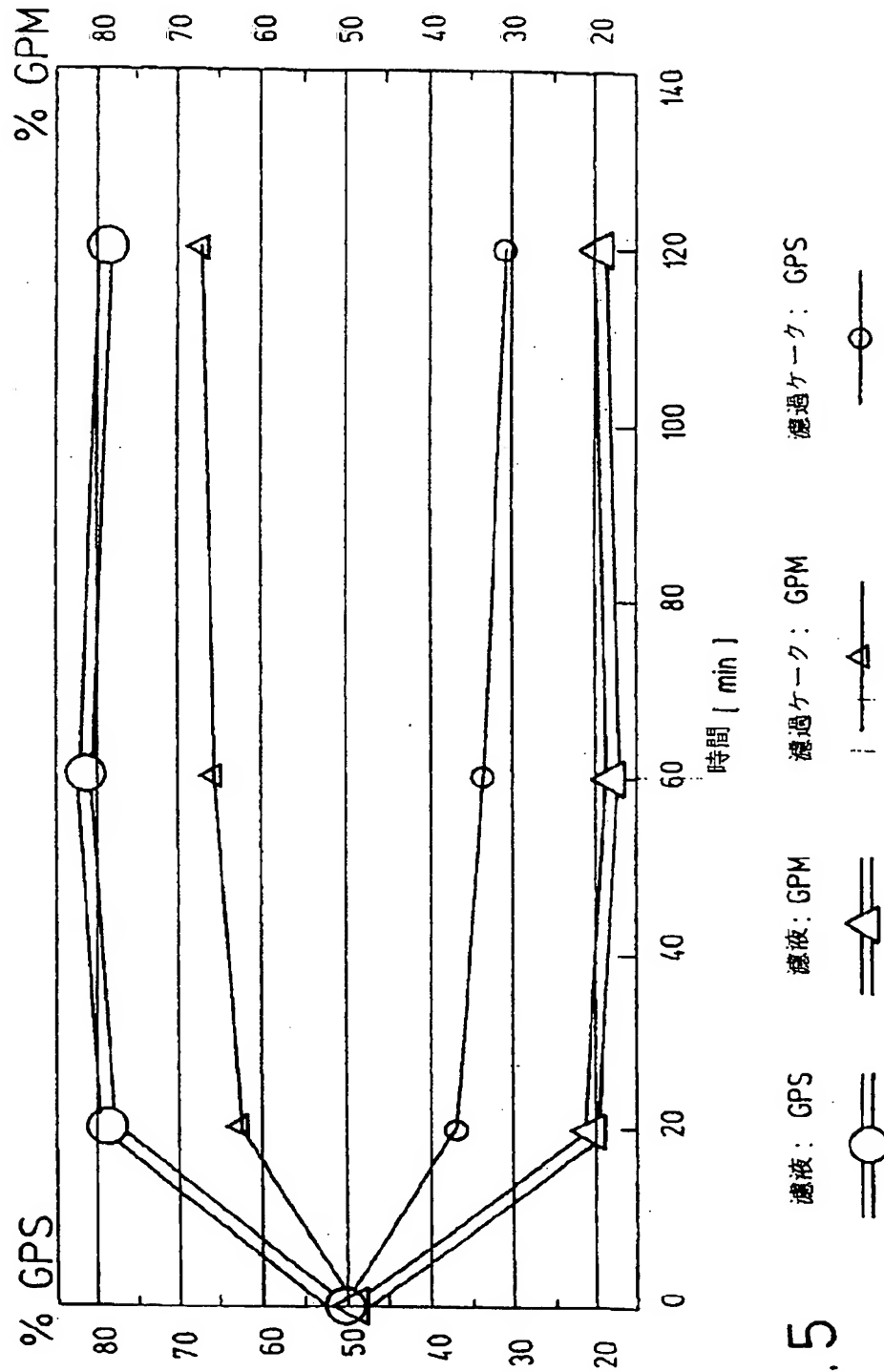


Fig. 5

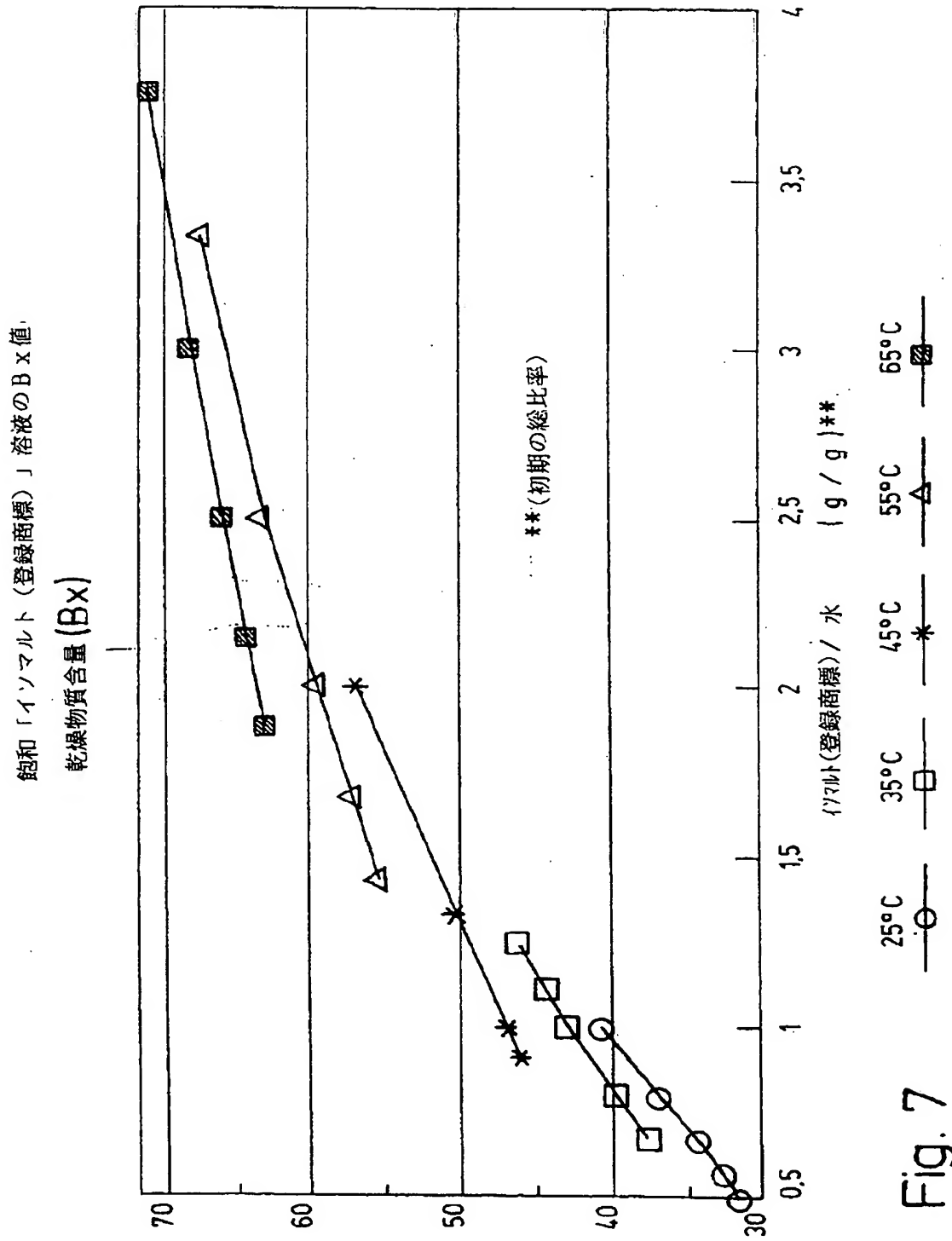
【図6】

イソマルト（登録商標）の水への溶解度（g／溶液100g）

温度 (°C)	イソマルト(登録商標)
0	8.5
2	10.1
4	11.7
6	13.3
8	14.9
10	16.5
12	18.1
14	19.7
16	21.3
18	22.9
20	24.5
22	26.0
24	27.6
26	29.2
28	30.8
30	32.4
32	34.0
34	35.6
36	37.2
38	38.8
40	40.4
42	42.0
44	43.6
46	45.2
48	46.8
50	48.4
52	50.0
54	51.6
56	53.2
58	54.7
60	56.3
62	57.9
64	59.5
66	61.1
68	62.7
70	64.3
72	65.9
74	67.5
76	69.1
78	70.7
80	72.3

Fig. 6

【図7】



【図 8】

飽和「イソマルト（登録商標）」溶液の組成比 (GPS/GPM)

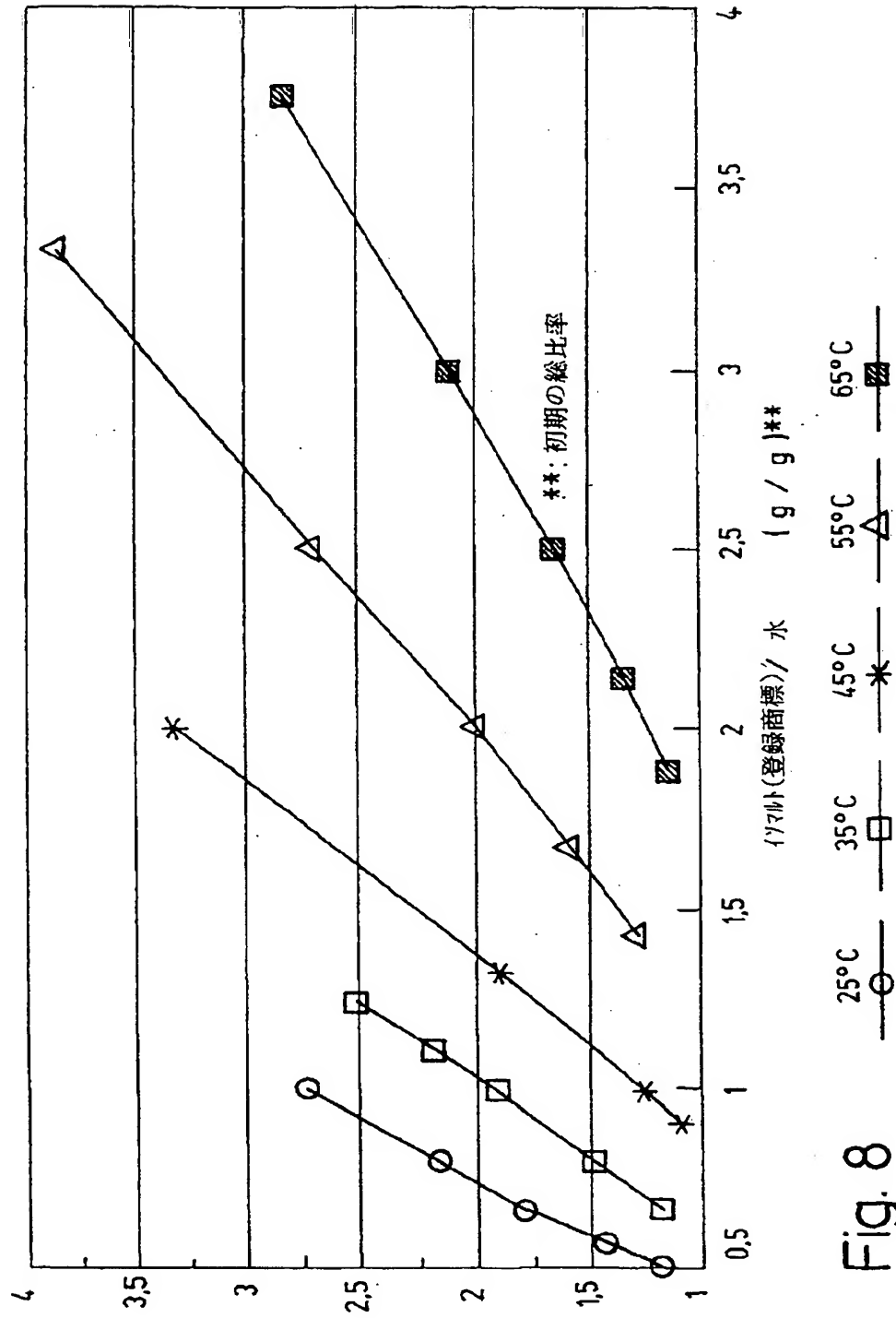
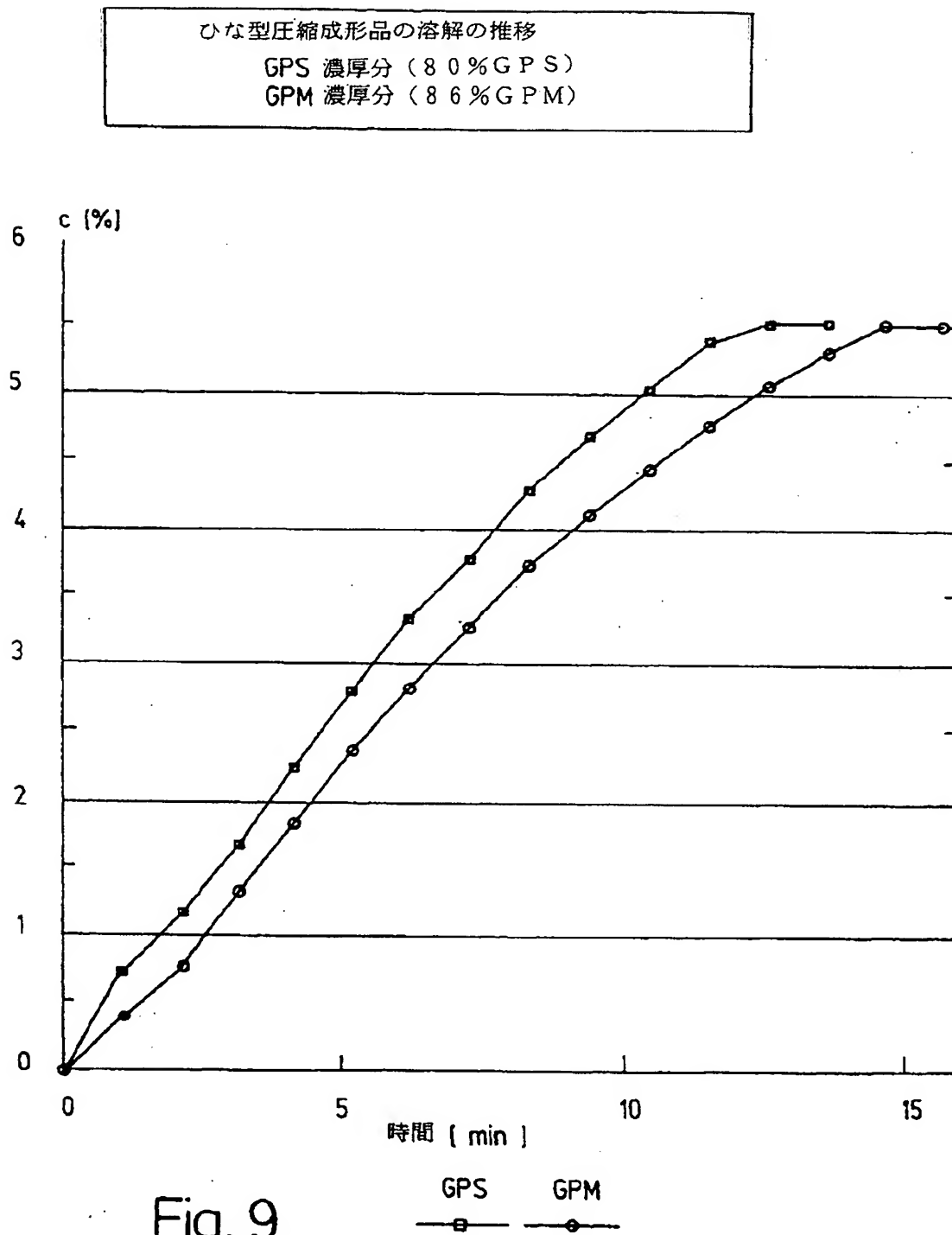


Fig. 8

【図 9】



【図10】

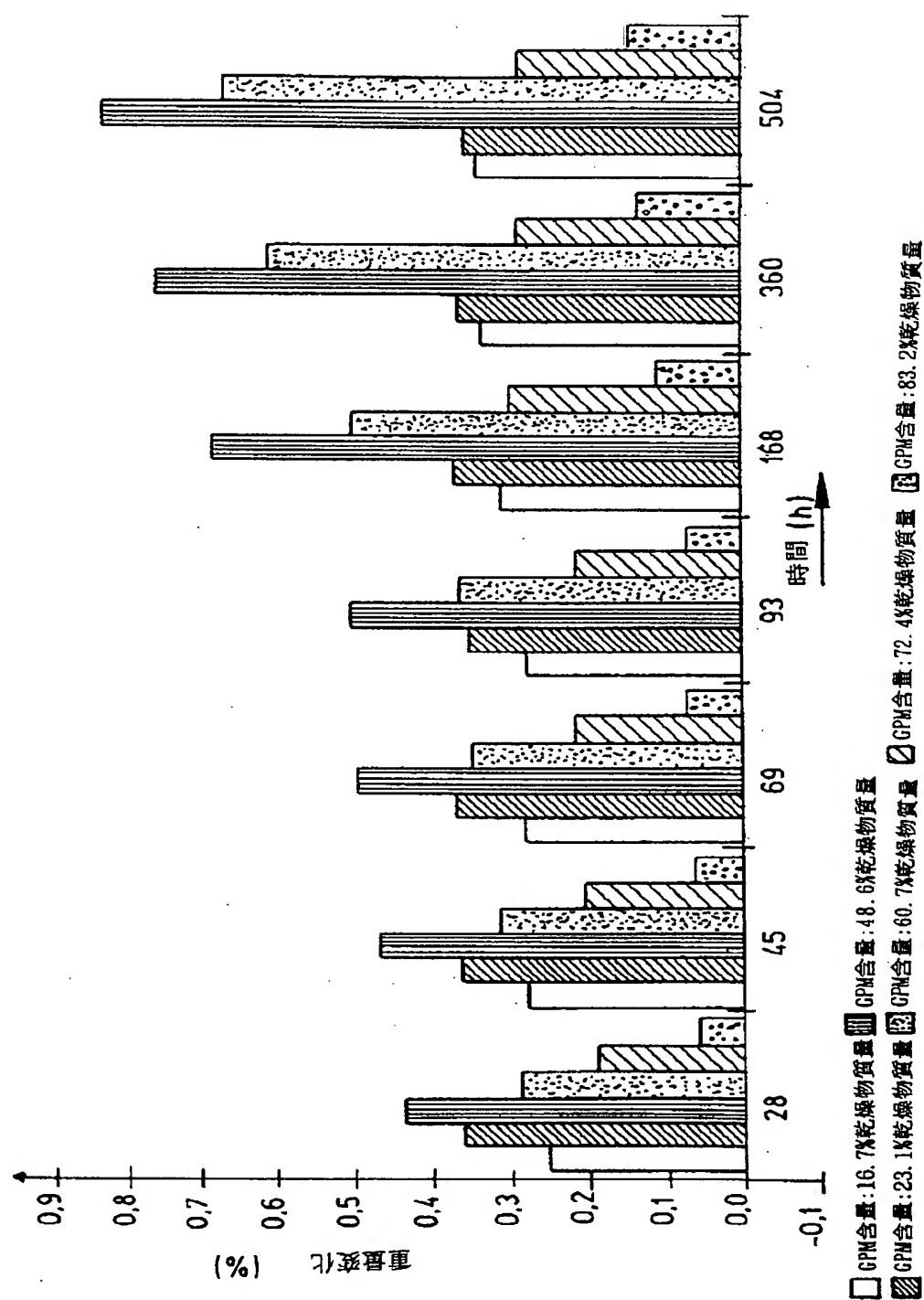


Fig. 10

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 96/03740

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 A23G3/00 A23L1/236		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 A23G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP,A,0 625 578 (SÜDZUCKER) 23 November 1994 see the whole document ---	1-9, 14-16, 18-22
Y	WO,A,95 07622 (WRIGLEY) 23 March 1995 see page 1, line 9-13; claims; examples 1-4 see page 13, line 27-33 see page 6, line 5-9 see page 10, line 32-37 see page 18, line 13 - page 19, line 36 ---	1-9, 14-16, 18-22
A,P	DE,A,195 23 008 (GADOT BIOCHEMICAL INDUSTRIES) 4 January 1996 see the whole document ---	1,10,11, 14
- / - -		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 17 January 1997		Date of mailing of the international search report 06.02.97
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5418 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Authorized officer Guyon, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 96/03740

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US,A,4 317 838 (S. R. CHERUKURI ET AL.) 2 March 1982 see column 2, line 60 - line 65; claim 1 see column 3, line 18 - column 4, line 34 ---	1-7
Y	US,A,4 961 935 (S. R. CHERUKURI ET AL.) 9 October 1990 see the whole document ---	1-7
A	WO,A,92 13866 (SÜDZUCKER) 20 August 1992 see the whole document ---	1
A	DE,A,37 15 919 (SCHWENGERS D.) 1 December 1988 see column 1, line 67 - column 2, line 37; claims 1,3,4 ---	1
A	DATABASE WPI Week 8748 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 87-337070 XP002022953 & JP,A,62 148 496 (MITSUI SEITO) , 2 July 1987 ---	
Y	US,A,4 792 453 (WRIGLEY) 20 December 1988 cited in the application see the whole document ---	1
Y,P	US,A,5 525 360 (WRIGLEY) 11 June 1996 see column 4, line 14-19 see column 5, line 24 - line 51 see column 6, line 57 - line 63 ---	1
Y	WO,A,89 07895 (WRIGLEY) 8 September 1989 see claims 1,16,17 ---	1
A	EP,A,0 431 376 (COIA K. ET AL.) 12 June 1991 see the whole document ---	
A	EP,A,0 625 311 (D. BOUINGUIEZ ET AL.) 23 November 1994 cited in the application ---	
A	DATABASE WPI Week 8748 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 87-337070 XP002022954 & JP,A,62 148 496 (MITSUI SEITO) , 2 July 1987 see abstract -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 96/03740

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-625578	23-11-94	AT-T- 140032	15-07-96
		AU-B- 666073	25-01-96
		AU-A- 6194094	10-11-94
		DE-D- 59303142	08-08-96
		ES-T- 2089691	01-10-96
		JP-A- 7051079	28-02-95
		US-A- 5578339	26-11-96
WO-A-9507622	23-03-95	AU-A- 5162093	03-04-95
		AU-A- 7687394	03-04-95
		AU-A- 8070894	03-04-95
		CA-A- 2170498	23-03-95
		CA-A- 2170499	23-03-95
		EP-A- 0719093	03-07-96
		EP-A- 0719094	03-07-96
		WO-A- 9507624	23-03-95
		WO-A- 9507625	23-03-95
DE-A-19523008	04-01-96	CA-A- 2150740	27-12-95
		JP-A- 8176184	09-07-96
		NL-A- 1000511	02-01-96
US-A-4317838	02-03-82	AU-B- 534011	22-12-83
		AU-A- 6016680	14-01-82
		BE-A- 884317	15-01-81
		DE-A- 3025646	28-01-82
		FR-A- 2486364	15-01-82
		GB-A,B 2079129	20-01-82
US-A-4961935	09-10-90	AU-A- 2459688	29-06-89
		CA-A- 1335481	09-05-95
		DE-D- 3888517	21-04-94
		DE-T- 3888517	23-06-94
		EP-A- 0328849	23-08-89
		ES-T- 2050720	01-06-94
		JP-A- 1202255	15-08-89
WO-A-9213866	20-08-92	DE-A- 4103681	13-08-92
DE-A-3715919	01-12-88	NONE	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/03740

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4792453	20-12-88	AU-B- 612367	11-07-91
		AU-A- 1721288	06-12-88
		CA-A- 1329891	31-05-94
		DE-D- 3886895	17-02-94
		DE-T- 3886895	28-04-94
		EP-A- 0314739	10-05-89
		FI-B- 93689	15-02-95
		FI-C- 93689	26-05-95
		JP-T- 2500483	22-02-90
		WO-A- 8808671	17-11-88
US-A-5525360	11-06-96	EP-A- 0664672	02-08-95
WO-A-8907895	08-09-89	AU-B- 614108	22-08-91
		AU-A- 2929789	22-09-89
		CA-A- 1332531	18-10-94
		EP-A- 0356471	07-03-90
		FI-B- 96568	15-04-96
		US-A- 4976972	11-12-90
EP-A-431376	12-06-91	US-A- 4971798	20-11-90
		CA-A- 2028931	31-05-91
		DE-D- 69004221	02-12-93
		DE-T- 69004221	28-04-94
		ES-T- 2060902	01-12-94
		JP-A- 3209337	12-09-91
EP-A-625311	23-11-94	FR-A- 2705207	25-11-94
		AU-A- 6311094	24-11-94
		CA-A- 2123651	18-11-94
		FI-A- 942267	18-11-94
		JP-A- 7132051	23-05-95
		NO-A- 941836	18-11-94
		US-A- 5478593	26-12-95
		US-A- 5571547	05-11-96